# METHOD AND APPARATUS FOR WASHING SUBSTRATE USING SUPERCRITICAL GAS OR LIQUEFIED GAS

Patent number:

JP63179530

Publication date:

1988-07-23

Inventor:

OKOCHI ISAO; KUBOTA MASAYOSHI; MATSUZAKI HARUMI; TAKAHASHI

SANKICHI; MOCHIZUKI YASUHIRO

Applicant:

HITACHI LTD

Classification:

- international:

B08B3/00; G11B5/84; H01L21/304; B08B3/00; G11B5/84; H01L21/02; (IPC1-7):

B08B3/00; G11B5/84; H01L21/304

- european:

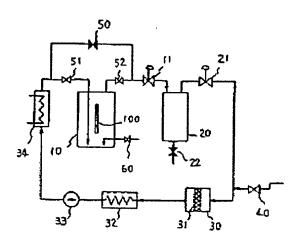
Application number: JP19870009859 19870121 Priority number(s): JP19870009859 19870121

View INPADOC patent family

Report a data error here

### Abstract of JP63179530

PURPOSE:To make it possible to ensure removal of very minute contaminated material quickly, by bringing filtered and cleaned supercritical gas or liquefied gas into contact with the contaminated material, which is attached to a sub strate and with which the substrate is impregnated, and by extracting the con taminated material into the supercritical gas or the liquefied gas. CONSTITUTION: A first container 10 and a second container 20, which contain a plurality of semiconductor wafers 100, are linked with a pressure regulating valve 11. A pressure regulating valve 21 is arranged at the outlet of the con tainer 20 and linked to a filter 30. The filter is linked to the first container 10 again through a cooler 32, a pressure pump 33 and a heater 34. Thus a circulating system is constituted. Mixed material in gas is removed in the filter 30. The gas is made to be in a supercritical state, and a contaminated material in the semiconductor wafer 100 is extracted into the gas. The supercritical gas including the contaminated material is recovered into the container 20, which is kept at a critical point or less. The contaminated material is recovered with a filtering material, and the clean gas is recirculated. Thus the circulating gas can be kept clean, and washing effect can be displayed.



"ST AVAILABLE COPY

Family list 2 family member for: JP63179530 Derived from 1 application.

Back to JP63179530

1 METHOD AND APPARATUS FOR WASHING SUBSTRATE USING SUPERCRITICAL GAS OR LIQUEFIED GAS

Publication info: JP2574781B2 B2 - 1997-01-22 JP63179530 A - 1988-07-23

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

#### m 日本国特許庁(IP)

⑩特許出願公開

#### @ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭63 - 179530

@Int Cl.4

識別記号

庁内整理番号

❷公開 昭和63年(1988) 7月23日

21/304 H 01 L 3/00 5/84 B 08 B G 11 B

D - 7376 - 5F

6420 - 3B

審査請求 未請求 発明の数 4 (全7頁) Z - 7350 - 5D

超臨界ガス又は液化ガスによる基板の洗浄方法およびその装置 **劉発明の名称** 

> . ②特 顧 昭62-9859

28出 顯 昭62(1987)1月21日

79発 明 者 大 泂 内 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研

功

明 久 保 田 良 勿発 者

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研

究所内

究所内

崎 松 ⑫発 明 老

美

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研

究所内

仍発 明 者 髙 吉

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研

究所内

砂出 願 人.

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

弁理士 小川 の代 理

外2名

最終頁に続く

1. 発明の名称

超麗界ガス又は被化ガスによる基板の洗浄方法 およびその鼓管

- 2. 特許請求の範囲
  - 1. (1) 基根に付着・含浸した汚染物質に超臨界 ガスまたは彼化ガスを接触させて、前配持 染物質を超端界ガスまたは液化ガス中に抽 出する第一の工程、
    - (2) 海染物質を抽出した前記ガスを減圧し、 その減圧比を開盤することによつて、好出す ・る前記ガス中の汚染物質の平均数各を調節 して折出する第二の工程、
    - (3) 前記滅圧したガスを濾過することにより ガス中に飛散する折出物を験去し、彼ガス 、を精浄化する第三の工程、および
  - (4) 進過した被圧ガスを昇圧して簡審罪ガス または彼化ガスとして前記第一の工程に供 給する名図の工程とからなることを特徴と - ... する超電界ガスまたは彼化ガスによる基板

の洗浄方法。

- 2. 誰記基板が半導体基板。職気デイスク基板ま たは光ディスク基似のいずれかであることを特 故とする特許請求の範囲第1項配載の洗浄方法。
- 3. 前記超臨界ガスまたは歳化ガスがアンモニア (NHa)、二酸化炭素(COa) または窒素 (N:) などの非酸化性ガスであることを特徴 とする特許請求の範囲第1項記載の洗浄方法。
- 4. (1) 基板に付着・含浸した汚染物質に、超臨 界ガスまたは被化ガスと相互溶解性が高く 雄美根界面における餌和性を高める類正成。 分を添加した超速界ガスまたは被化ガスを 接触させて、前記汚染物質を鉄超端界ガス または彼化ガス中に抽出する第一の工程。
  - (2) 汚染物質を抽出した前記ガスを滅圧し、 その雑圧比を開催することによつて折出す る前記ガス中の汚染物質の平均数程を調節 して析出する第二の工程、
  - (3) 放記滅圧したガスを減過することにより ガス中に飛散する祈出物を除去する第三の

工稿、および

- (4) 濾過した減圧ガスを昇圧して超臨界ガス または被化ガスと前記第一の工程に供給す る第四の工程とからなることを特徴とする 超臨界ガスまたは被化ガスによる基板の洗 浄方法。
- 5. 前記第三成分が有機溶媒、酸またはアルカリのいずれかであることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の洗浄方法。
- 6。(1) 汚染物質の付着・含浸した基板を配置し、 該基板に超臨界ガスまたは被化ガスを接触 させる洗浄手段、
  - (2) 前記洗浄手段とガス通路によつて接続されてガスを滅圧し、その滅圧比を調整する ことによつて該ガス中の汚染物質の折出粒 径を調整する折出手段、
  - (3) 前記析出手段とガス通路によつて接続されて洗入するガスを濾過する濾過手段および
  - (4) 前記波過手段と前記洗浄手段との間にガ

被化ガスへ供給する供給手段および

(5) 前記供給手段と前記減圧手段との間にガス通路によつて接続されて、前記洗浄手段をパイパスするパイパス手段とからなることを特徴とする超臨界ガスまたは液化ガスによる基板の洗浄装置。

#### 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は磁気ディスクや半導体ウエハ等の製造プロセスにおいて搭板に付着・含浸した超微観な 汚染物質を超磁界ガスを用いて迅速かつ確実に除去し得る基板の洗浄方法及びその装置に関する。 (従来の技術)

最近、幕板状のウエハ表面に薄膜を形成するウエハ製造プロセスが注目を集めていることは周知の如くであるが、その表面の汚染を除去することは製造工程途中あるいは完成品等の品質保持にとって意大な問題となる。例えば、半導体ウエハはSi早結晶板にSiOs,SiNあるいはAl等の保護膜を形成し、さらには、その表面に溝を狙つ

ス通路によって接続されて減過手段側より 流入するガスを昇圧して超臨昇ガスまたは、 被化ガスへ供給する供給手段とからなるこ とを特徴とする超臨界ガスまたは液化ガス による基板の洗浄装置。

- 7. 前記基板が半導体基板、磁気デイスク基板または光デイスク基板のいずれかであることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の洗浄装置。
- 8. (1) 汚染物質の付着・含浸した基板を配置し、 該基板に超端界ガスまたは液化ガスを接触 させる洗浄手段、
  - (2) 前記洗浄手段とガス道路によつて接続されてガスを滅圧し、その滅圧比を震撃する ことによつて該ガス中の汚染物質の析出粒 径を調整する折出手段、
  - (3) 前記減圧手段とガス通路によつて接続されて流入するガスを減過する減過手段、
  - (4) 前記減過手段と前記洗浄手段との間にガス通路によって接続されて減過手段側より 浅入するガスを昇圧して超臨界ガスまたは

て国路を形成するが、これらの製造過程における 表面への汚染物質の付着は避けられず、有効な洗 浄方法が要求される。又、磁気あるいは光ディスク 等の分野も関係であり、例えば、磁気ディスク を例題にとれば、A&ーM&合金の表面に 付着する油脂、その他の有機物の洗浄染去は、そ の後の雑態形成にとつ方法に顧みて成されたもので これらの基板の洗浄方法に顧みて成されたもので あり、以下に、表面に博する。 準体ウェハを中心に説明する。

 も抽脂、重金属、有機物、あるいは、これらの無 機及び有機質からなる機粒子等多機であり、これ らを洗浄する技術の良否が得られる製品の良否を 決定づけるといつても過官ではない。 また、洗浄 に引続いて、ウエハ表面に付着する水分も製造工 程にとつて不具合であり、上配した洗浄を施行し た後に放りエハを乾燥して各工程に送り出される。

٠...

築傳費が常原して存在し、単に蒸発させただけではそれが析出して洗浄効果を消失し、製品歩御りあるいは信観性を低下させる恐れが多い。また、上記した蒸気乾燥あるいは遠心力による方法によれば、微粒子等の付着を防止できるとしても、自然放歴によって同様の悪影響を生ずる上に、時間も掛り、保守。保安管理に多大な労力が必要となる。

(4) ガス体、液体を使用して、かかる半導体ウエハを洗浄するものでは、その洗浄剤であるガス及び液中に該門染物質、特に、微粒子等の固形分が混入することにより、洗浄工程中に再汚染することになり、協力、洗浄剤中に忍入した汚染物質を取り除く必要がある。

特に、特政昭59~502137号公報に記載された「超臨界ガスによる物品の浄化方法」においては、超臨界ガス中に強入し、飛散している機能な汚染物質については何の配慮もなされておらず、半準体プロセスのような超機額加工技術においては十分な清浄化方法となつていなかつた。

気乾燥と呼ばれ、水分の除去と微数子の再付着を 防止するといわれている。また、半導体ウェハを 容器に収納し、鉄ウエハを回転させたままで絢水 を機器して水洗し、回転を持続させてウエハ表面 に付着した水を進心力で吹き飛ばす機械的を方法。 がみられる。

#### [発明が解決しようとする問題点]

上記した従来の答該処理によるウェハの洗浄および水洗して後に乾燥するものでは、次に列記する問題が存在する。

- (1) 洗浄剤として使用される有機溶剤中には、有容,引火性。爆発性のものが少なくなく、その取り扱いに注意を要する。
- (2) 汚染の種類に応じて多様な薬剤を使用し、緑 返し複雑な洗浄工程を経なければならず、各溶 被処理に移送する間に外気との接触によつてウ エハ表面に形成される酸化被膜を酸洗浄し、さ らに、付着した薬材を水洗して後に乾燥するな ど洗浄・乾燥の所要時間が長くなる。
- (3) 親水による水洗を行つても、その煎水中に狩

本発明は、上記した従来技術の欠点及び要請に 職みて、半導体ウエハ等に付着する持染物質を清 抄に除去し、かつ、洗浄剤の清浄化を容易に計り 得る新規な洗浄方法及びその装置を提供するにあ る。

#### [問題点を解決するための手段]

ここで、超監界ガスとは圧力一温度の状態図において、臨界温度以上、且つ、臨界圧力以上の状態にあるものであり、被化ガスとは、その状態図において飽和圧力以上にあつてで設定を設定したが、対象においてガススは超にあるが、コスト及び保安面でCO2が好適である。

該ガスの滑浄化に使用する瀘過材は少なくとも 該ウエハの線幅より小さな粒子を舗提できるもの であつて、多孔質の金属焼結材、ガラスや石英な どの繊維材など該ガス等により溶出する有機材を バインダーとして使用していないものが好適であ る。

また、新たに原料ポンペ等から供給するガスも 上記と同様に濾過処理して使用することにより清 浄なガスとして使用できる。ここで、液化ガスを 原料として供給する場合は被状でなく、ガス状態 で濾過する方が固形分の仕分けが容易であり、処

る。 従つて、核化炭酸ガスに添加する上記第3成分をウエハの汚染物質に応じて選択し、上記したと同様に圧力及び温度を適宜に保持することによってウエハ表面を清浄にできるものであり、これらの添加材を浄化し、上記した清浄な鉄ガス側に添加することによつて好適な洗浄を実施できる。

本に、上記した洗浄方法を投返すことに、 第1の容器上流から第2の容器に迂回するとは、 でおります。 でおります。 でおります。 では、 ののでは、 のででは、 ののでは、 ののでは、 ののでは、 ののでは、 ののでは、 ののでは、 ののでは、 ののでは、 のので

さらに、拡散工程などの食金属等をきらう工程 にあつては、通常のアルカリノ酸洗浄によつて重 金属等の豊格性汚染物質を排除し、純水で洗浄し てから、第1の該容器内に該ガスを薄入し、その 図昇点以上に昇圧ノ昇温し、水洗によつて付着し 理後にそのガス圧力に対する飽和温度以下に冷却 することで容易に液化できる。

次に、半導体ウエハに付着する汚染物質によっ ては、上記した被化炭酸ガスが該ウエハ界面と完 全に接触あるいは侵速することを妨げる。このた めに、液化炭酸ガスと相互潜解性の高い有機溶媒。 酸/アルカリ等を第3成分として少量添加して混 合することによつて該ウェハ昇面における親和性 を高め、汚染物質の抽出を促進させる。この第3 成分としてはCOェの臨界点に近いものを選べば よい。該有機溶媒としては、炭化水素系、ハロゲ ン化炭化水素系、アルコール系、ケトン系が挙げ られる。何えば、ヘキサン,ペンゼン,トルエン 等の炭化水素系有機溶媒は液化炭酸ガスによく溶 解 し、ジクロルメタン等のハロゲン化炭化水素系 のものも撹拌することにより溶解する。エタノー ル等のアルコール系有機常媒では、無水のもので 被化炭酸ガスによく溶解し、アセトン等のケトン 系有機溶媒は完全に溶解する。また、酸/アルカ りとしては、HCA,HF,NH。等が好適であ

た水濱を該超臨界ガスで抽出し、さらに、第2の容器で水を回収することにより半導体ウエハの水分を完全に除去して乾燥状態に至らしめてから上記と同様に該ウエハを取り出し、後段の製造工程へ送り出す。

#### (作用)

に、該ガスと相互宿解性の高い有機溶媒等を添加することによつて、該ウエハ界面における誠ガス及び鉄溶媒の銀和性を増すので、様々な汚染物質の拡散を早め得る。さらに該ガスと水との相互溶解性は小さいが、上記したと同様に、該ガスの排出によつてウエハ表面で濃縮することなく水分を除去し、乾燥伏療となる。

また、水酸化アンモニウム/塩酸核で無機質を 除去し、その溶液を純水で洗い流してから上記の 処置を施こしてウエハの付着水を開機に除去させ ることができる。

さらに、第2の容器は、洗浄剤とする超臨界がスの臨界点以下に減圧・調整されるから、該洗浄剤はガス状態に転じ、超臨界ガスに高位で溶解する汚染物質は平均粒径が調整されて折出する。また、水分も液滴となつて折出することによつて、第1の容器に収納される該ウエハに付着する汚染物質は、循環中に該第2の容器あるいは濾過材で完全に進新され清浄化される。一般に、半導体製造に使われる純水の不純物識度は200~50ppb

る。この蒸液の添加は、放容器10に至る入口系 すなわち加熱器34の後流に少量注入してもよい。 関節弁40は、CO2 ガスを循環系に供給するた めのものであり、該建過器30は前記したはウエ ハの線幅寸法より粒径の小さな湿入物を捕捉でき る雄材31を選択的に装着する。また、該雄過器 30は、第2の容器20で析出させる汚染物質の 循環せる該ガス中の混入分も阿様に捕捉する。そ して、滑浄となつた該ガスを冷却掘32に導入し て被化し、圧送ポンプ33でガスの臨界圧力以上 に昇圧し、さらに加熱器34で臨界温度以上に昇 置し、超臨界ガスを放容器10に導入して、抜ウ エハと接触させて、彼ウエハを挽参する。この時 に、弁60を聞いて、第3成分の業剤を遺宜に圧 送して添加してもよい。該第1の容易10でガス 中に抽出された汚染物質は、第1の容器の圧力を **選界点以上に保つ圧力調整弁11を介して該第2** の容器20に放圧される。故容器20は、圧力質 菓弁21により選界点以下に飼養する。あるいは、 該弁21を省略して該容器20から冷却器32歳

位であり、その水分が除かれ不規物が併出する平均粒径は約0.2~0.5 gmとなる。従つて、該違材の目額を現在半導体プロセス等で使用されている0.1 gm以上を超級できる違材を用いることで該第1の容器に再供給する領域ガスは情勢に維持でき、洗浄効果を発揮することができる。

(実施例)

前まで電界点以下のガス状態に保持するように設計してもよい。従つて、該容器20でガス体と固形分又は被分に分離され、ガス体は、圧力飼整外21を介して再びガス中の混入物を濾過して強得利として使われる。ここで、弁22は、該容器20の折出物を排出させるためのものである。また、電界点以上に昇温するための手段は、温度降下を防止することも有効である。

次に、洗浄した半導体ウエハは、放容器10を 迂回する経路の弁を開け、前後の弁51および 52を閉じて後に、大気圧まで放圧し、取り出せ ばよい。従つて、放客器10はシール材等で動館 密閉でき、フランジ等で分割・組立てできる構造 であれば好都合である。

第2回は、他の実施例を示し、アルカリノ微流 かし、純水で洗浄して後に該ウエハを乾燥状態に 至6 しめる具体的な一例を示す。鎮容器10に弁 70と弁71を配置し、弁70を開いて、順次に 薬剤・純水を導入し弁71を開いておいて汚象物 質を洗い落し、直ちに密閉して井51,52を閉き、次いで井50を閉じて、所定の圧力/温度条件に保つて、該ウエハに付着する水液を同様に抽出除去して乾燥させ、前記したと同操作によつて清浄な半導体ウエハを取り出して次の製造工程へと送り出すことができたものである。

第 1 费

|                | 実施例 1 | 突遊例 2 | 実施例3 |
|----------------|-------|-------|------|
| 污染对象物          | エステル  | 油脂    | *    |
| 被化炭酸ガス 消 費 量 比 | 5.6   | 98    | 5 5  |

次に、炭酸ガスによつて、本発明を実施した代 袋例を第1表に取薦めて示す。汚染対象物として エステル,油脂。水につき、その定量を該容器 10に収納し、密度約0.75g/col の超臨界炭 散ガスと接触させ、それらの定量分が完全に無く なるための炭酸ガスの消費量すなわち、洗浄に使 われる実質ガス必要量を調べ、汚染対象物の単位

に保つた容器内に回収し、さらに進材で汚染物 質を回収できるので、清浄なガスを再循環によ つて良好な洗浄及び乾燥作用を発揮する。

- (3) 溶剤としてCO2 等の不活性ガスを使用できるから無害、爆発等の危険性がなく取扱い易い。
- (4) 従来に比べ薬剤の使用を大巾に削減できる。
- (5) 洗浄に引続いて、該ウエハを直ちに乾燥状態 にでき、作業上の製品歩智りが向上する。また、

該ガスを領環しながら、清浄な抜ウエハを取り 出せるから能率的な製造プロセスを組める。

以上のように、本発明によって最適な洗浄方法と乾燥方法を借えた半導体製造プロセスを提供できるものである。又、文成で述べた如く、デイスクの製造プロセスにおいても、その表面における 汚染機構は同様であり、本発明の作用、効果を同じく発揮できることを附記する。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の具体的な実施例の概念を説明する系統圏を示し、第2図は、第1図中の第1の容器の本発明の他の実施例を示す系統図である。

容積(単位はリットル)当りの比率に換算して示した。 従つて、実施例1,2から半導体ウエハに付着する汚染物質を除去できることを示し、 その付着量とガスの循環流量を選定することにより所要時間を計れる。 さらに、実施例3から該ウエハに付着する水滴を除去し、乾燥状態(要求に応じた水分量までの状態)に至らしめ得ることを示している。

以上から、本発明の特徴である半導体ウエハの 洗浄及び乾燥作用を超臨界ガスを使用して効果的 に発揮させる該ウエハの製造プロセスを提供できる。

#### (発明の効果)

本発明によつて、次に列記する効果がある。

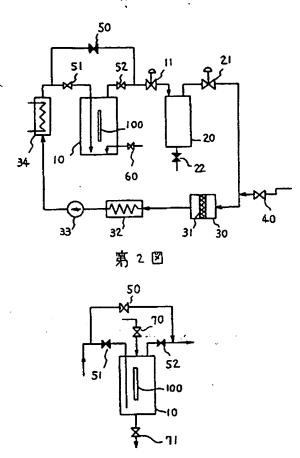
- (1) ガス中の混入物を除去し、該ガスを超臨界状態にすることにより半導体ウエハの汚染物質を該ガス側に抽出するので、該ウエハ表面で激縮されないから、該ウエハの線板に残留することなく洗浄できる。
- (2) 汚染物質を含有した超臨界ガスを臨界点以下

10.20…第1及び第2の容器、11,21… 圧力調 競弁、30…濾過器、31…濾材、32… 冷却器、33…圧送ポンプ、34…加無器、50, 51,52,70,71…各関閉弁、100…半 連体ウエハ。

代理人 弁理士 小川勝男







第1頁の統き

**砂発 明 者 望 月 康 弘 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研** 究所内

This Page Blank (uspto)

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)